

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

固態材料聲子不穩定之最初原理計算(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2112-M-032-020-

執行期間：91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

執行單位：淡江大學物理系

計畫主持人：薛宏中

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 5 月 23 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

固態材料聲子不穩定之最初原理計算(2/3)

計畫編號：NSC 91-2112-M-032-020

執行期限：91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月 31 日

主持人：薛宏中                      淡江大學物理系

計畫參與人員：李啟正、施宏良、陳信言、葉承霖

淡江大學物理系)

## 一、中文摘要

在本計畫中，我們使用密度泛函微擾理論所發展之線性響應計算法，研究各類固態材料(包括石墨、鈣鈦礦、二六族半導體等系統)，在外加場下之異常聲子行為。透過第一原理聲子計算，我們將探討各材料其穩定晶體結構之機制。此一研究成果，將可應用於材料之各種熱力學性質與電子聲子耦合強度之計算。

**關鍵詞：**線性響應、異常聲子、穩定晶體結構、第一原理聲子計算

## Abstract

We perform the linear response method based on density functional perturbation theory (DFPT) to study the anomalous phonon behavior of various materials (including anisotropic graphite, perovskite, II-VI semiconductors, etc.) under extreme conditions. The mechanism of structural stability of corresponding solids can be investigated from the *ab-initio* phonon calculations. Moreover, most thermodynamic properties and electron-phonon interaction can also be derived from vibrational response of materials.

**Keywords:** linear response, anomalous phonon, structural stability, *ab-initio* phonon calculation,

## 二、緣由與目的

在第一年的計劃中，我們發展了直接計算實空間力常數的方法，並將部分結果發表至 PRB[1]。但是，直接計算實空間力常數，必需要取夠大的晶胞 (supercell)，使力常數收斂，進而造成計算上缺乏效率之問題。

本年度我們將研究:如何利用線性響應(linear response)之方法，得到準確的聲子頻譜，進而能夠研究聲子不穩定對材料的影響。首先，我們簡述利用密度泛函微擾理論(DFPT):在諧和(harmonic)近似之下，力常數與電荷密度對離子位移的線性響應有關。

$$C_{ai,\beta j}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial u_{ai}(\mathbf{R}) \partial u_{\beta j}(\mathbf{R}')} = C_{ai,\beta j}^{\text{ion}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') + C_{ai,\beta j}^{\text{elec}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$$

$$C_{ai,\beta j}^{\text{elec}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = \int \left[ \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{ai}(\mathbf{R})} \frac{\partial V_{\text{ion}}(\mathbf{r})}{\partial u_{\beta j}(\mathbf{R}')} + n_0(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\text{ion}}(\mathbf{r})}{\partial u_{ai}(\mathbf{R}) \partial u_{\beta j}(\mathbf{R}')} \right] d\mathbf{r}$$

利用一階微擾理論

$$\Delta n(\mathbf{q}+\mathbf{G}) = -\frac{4}{V} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \sum_{c,v} \frac{\langle v, \mathbf{k} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | c, \mathbf{k}+\mathbf{q} \rangle \langle c, \mathbf{k}+\mathbf{q} | \Delta V_{\text{SCF}} | v, \mathbf{k} \rangle}{E_c(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E_v(\mathbf{k})}$$

與將 Kohn-Sham 方程之  $V_{\text{SCF}}$  做線性展開

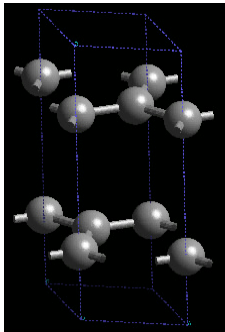
$$\Delta V_{\text{SCF}}(\mathbf{r}) = \Delta V_{\text{bare}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \Delta n(\mathbf{r}) \left[ \frac{dV_{\text{XC}}}{dn} \right]_{n=n_0(\mathbf{r})}$$

我們可以找到自洽解，進而得到倒空間之力常數，將動力學矩陣對角化後，可得聲子振動模式與頻率。

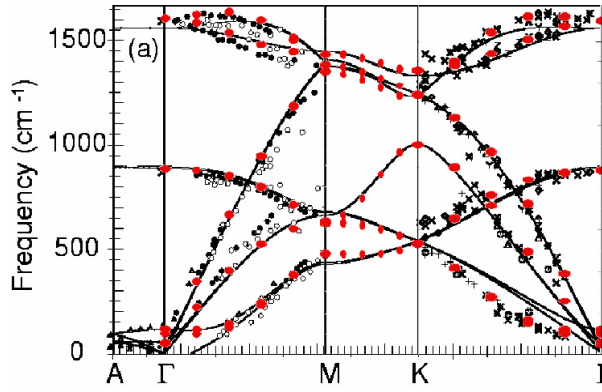
$$\tilde{D}_{ai,\beta j}(\mathbf{q}) = \frac{\tilde{C}_{ai,\beta j}(\mathbf{q})}{(M_i M_j)^{1/2}}$$

### 三、結果與討論

#### ● 石墨(hexagonal graphite)

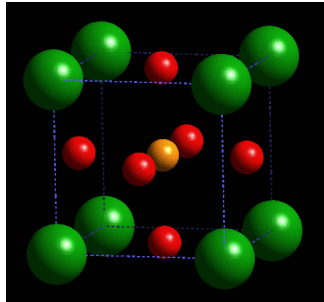


由於目前奈米碳管研究日益增加，相對石墨的研究也顯得重要。因此我們先計算(Ecut:20Ha, k-points:16x16x6, LDA)石墨的聲子色散曲，結果與實驗非常吻合(見圖一)。

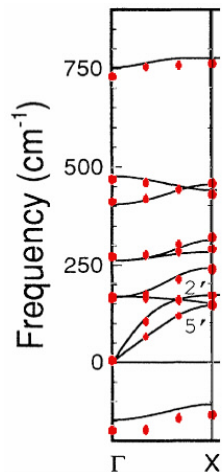


圖一 圖中紅點為我們計算結果，其他為實驗與實空間力常數之計算結果[2-7]。

### ● $\text{KNbO}_3$

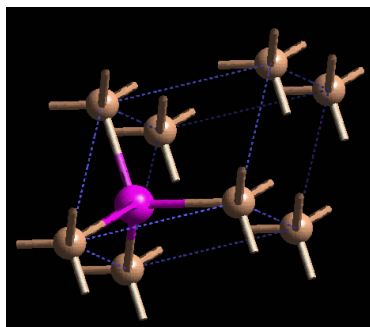


我們計算 perovskite  $\text{KNbO}_3$  (cubic phase) 的聲子色散曲線。溫度降低時，其會遭遇鐵電性(ferro-electric)的相變。要了解此相變的起源，與分析聲子色散曲線中“軟化”的振動有關。因此，我們計算  $E_{\text{cut}}:110\text{Ha}$ ,  $k\text{-points}:4\times4\times4$ , LDA)  $\Gamma$  到 X 點的聲子振動，並與 PRL[8]之結果比較，其中虛數的頻率用負值表示(見圖二)。

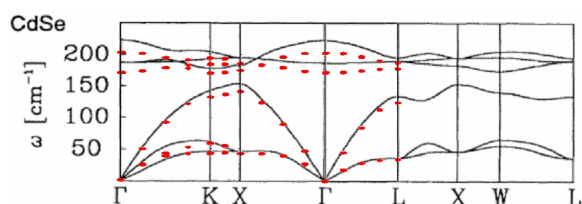


圖二 紅點為我們所計算  $\text{KNbO}_3$  之聲子色散曲線與 PRL[8]之計算結果比較。

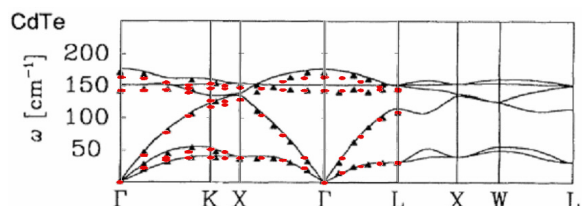
### ● $\text{CdSe}$ 、 $\text{CdTe}$



我們也探討 II-VI 族半導體 CdSe 與 CdTe 的聲子振動 (Ecut:35Ha, k-points: 4x4x4, LDA)，並與 PRB[9]之計算和實驗結果[10]做比較，見圖三與圖四。

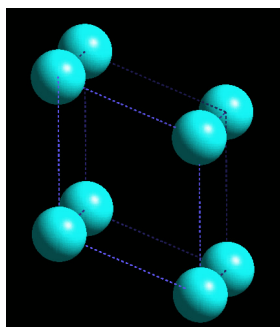


圖三 紅點為我們計算 CdS 之結果與 PRB[9]之比較。



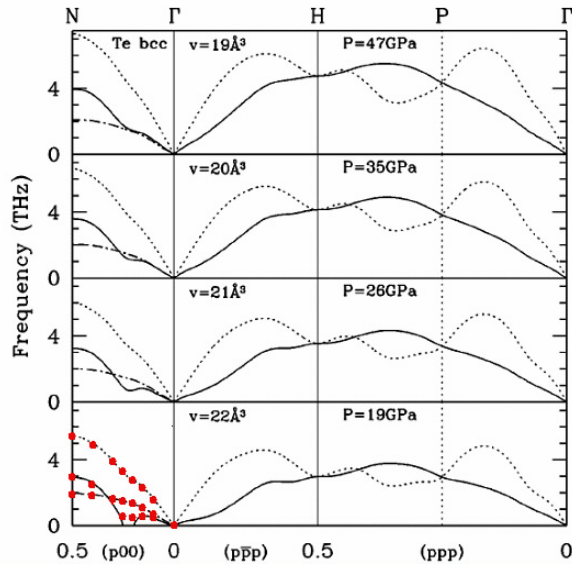
圖四 紅點為我們計算 CdT 之結果與 PRB[9]和實驗[10](圖中黑點)之比較。

#### ● Te、Se

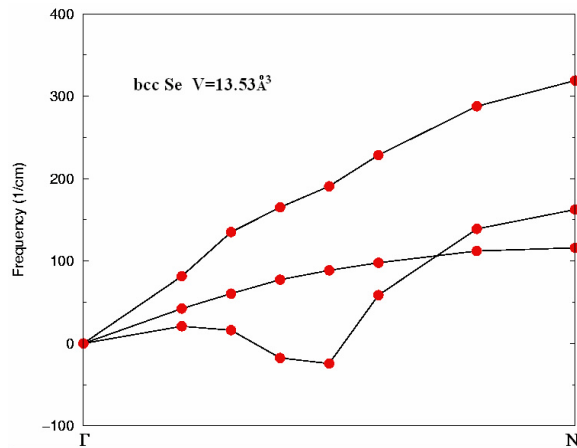


Te 在 bcc 結構有聲子軟化的現象，而且軟化的程度比β-Po 相更明顯。研究顯示 Te 聲子軟化(N 到Γ點)，加強了電子-聲子的交互作用[11]。同樣的 Se 也有這樣的結果[12]，圖五與圖六為我們所計算。

Te(Ecut:20Ha, k-points:11x11x11, LDA)、  
Se(Ecut:20Ha, k-points:13x13x13, LDA)之結果。



圖五 圖中紅點為我們計算之結果，其餘資料來自 PRL[11]。



圖六 bcc Se 之色散關係。

#### 四、計畫成果自評

利用第一原理之密度泛函微擾理論計算，我們可得到各種固態結構之特殊晶格振動響應(包括聲子軟化等等)。本計劃之計算結果，與實驗數據及其他理論計算比較，相當符合。依照原計畫進度，我們將以成功計算聲子之經驗，繼續應用於第三年計畫之計算，針對包括之 Se、Te 之臨界溫度及鈣鈦礦等系統進行研究。

#### 參考資料

- [1] H. C. Hsueh, et al., Phys. Rev. B **66**, 052420 (2002)
- [2] G. Kresse, J. Furthmüller and J. Hafner, Europhys. Lett. **32** (1995) 729.
- [3] S. Siebentritt, R. Pies, K. H. Rieder and A. M. Shikin, Phys. Rev. **55** (1997) 7927.

- [4] R. M. Nicklow, N. Wakabayashi and H. G. Smith, Phys. Rev. B **5** (1972) 4951.
- [5] J. L. Wilkes, R. E. Palmer and R. F. Willis, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **44** (1987) 355.
- [6] C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa and Y. Sumiyoshi, Solid State Commun. **65** (1988) 1601.
- [7] G. Benedek, F. Hofman, P. Ruggerone, G. Onida and L. Miglio, Surf. Sci. Rep. **20** (1994) 1.
- [8] Rici Yu, et al., Phys. Rev. Letters **74**, 4067-4070 (1995).
- [9] Andrea Dal Corso, et al, Phys. Rev. B **47**, 3588-3592 (1993).
- [10] J.M.Rowe, et al, Phys. Rev. B **10**,671 (1974).
- [11] Francesco Mauri, et al, Phys. Rev. Letters **77**, 1151-1154 (1996)
- [12] M.Otani, N.Suzuki, Phys. Rev. B **63**, 104516 (2001)